

ABSTRACT

Dezvoltarea explozivă a metodelor de sinteză a materialelor oxidice nanostructurate prin metode specifice soft-nanotehnologiilor, precum și funcționalizarea acestora în vederea diversificării potențialului lor aplicativ a impus utilizarea unui complex de tehnici instrumentale tot mai performante și mai sofisticate în vederea elucidării caracteristicilor morfologice și structurale ale acestor materiale mezoporoase. În acest context, utilizarea spectroscopiei RES prin intermediul sondelor de spin pentru evidențierea structurii intime a acestor materiale precum și a dinamicii la nivel molecular, este încă la început și reprezintă un vast potențial de explorare la nanoscară în corelație cu proiectarea și obținerea de noi materiale multifuncționale.

Din această perspectivă, lucrarea de față aduce contribuții originale la dezvoltarea unor metode de investigare la nivel molecular prin utilizarea tehnicii RES a sondelor de spin pe o serie de materiale oxidice nanostructurate pe bază de alumina și silice mezoporoase, precum și sinteza și caracterizarea de noi nanostructuri pe bază de silice obținute pe sistem "template" de microemulsie.

Referitor la obținerea unor materiale pe bază de alumina, introducerea în procesul de sinteză a unor sonde de spin cu o structură analogă cu a surfactantului a permis urmărirea interacțiunilor în care sunt implicați aceștia din urmă în diferite etape ale preparării aluminelor mezoporoase.

În ceea ce privește investigarea nanostructurii materialelor oxidice pe bază de silice funcționalizată, sondele de spin legate covalent de grupările funcționale organice atașate de silicea mezoporoasă au furnizat informații legate de distribuția acestor grupe pe suprafața matricii silicice și a dinamicii acestora în diferiți solvenți la temperatura camerei sau în urma unor tratamente termice.

Folosind o metodă combinată sol-gel în microemulsie au fost sintetizate trei tipuri de materiale cu structură ordonată: nanoclusteri de fullerenă (C_{60} NP), nanoclusteri de fullerenă înglobați în matrice silicică (C_{60}/SiO_2) și nanoparticule de fullerenă învelite cu silice (C_{60}/SiO_2 NP). Proprietățile acestor materiale le recomandă pentru aplicații în separări și procese induse de lumină precum și în conversia energiei solare.

Prin tehnica RES a sondelor de spin s-a realizat și studiul imobilizării nanoparticulelor de aur pe două tipuri de materiale mezoporoase (MCM-41 și SBA-15) cu diametre de pori diferite și al influenței dimensiunii acestor pori asupra dinamicii liganzilor pe nanoparticule.

Deși acest studiu are caracter preponderent fundamental, informațiile care se pot extrage din procedeele de sinteză propuse și investigațiile morfo-structurale aferente au aplicații directe în realizarea proceselor catalitice, dar și pentru dezvoltarea de noi nanomateriale cu aplicații în procese de separare, în fenomene induse de lumină, conversia energiei solare, etc.

ABSTRACT

Soft-nanotechnologies methods specific for the synthesis of nanostructured oxide materials have been developed massively in the last few years. The functionalization of these mesoporous materials, necessary to enhance their applicative potential, imposed the use of a complex of improved and sophisticated instrumental techniques required for their morphological and structural characterization. In this area of research, the spin label technique specific for electron spin resonance (ESR) spectroscopy is still at the beginning. This method, able to investigate the internal structure of these materials and the dynamics at the molecular level has a large ability to analyze at nanometer scale and to correlate the properties of the particle with that of the new compound obtained. From this point of view, this paper brings new contributions to the development of the investigation methods at the molecular level, by using ESR spin label technique for the characterization of the molecular dynamics on some silica and alumina mesoporous materials. Also, some new silica nanostructures based on a microemulsion template have been synthesized and characterized.

During the synthesis process of the mesoporous alumina materials it was possible to analyze, at the molecular level, the interactions in which the surfactant "template" is involved, as there were included spin labels with a structure similar with that of the surfactant itself.

The spin labels covalently bounded to the organic functional group attached on the mesoporous silica surface brought to light some information about the distribution of these groups on the silica surface and also on their dynamics in solvents with different polarities at room temperature or thermally treated.

Using microemulsion systems as templates for sol-gel technique three types of materials with an ordered structure have been synthesized: uncoated nanoclusters (C_{60} NP), silica coated nanoparticles (C_{60}/SiO_2 NP) and C_{60} silica based composite materials (C_{60}/SiO_2). The properties of these materials recommend them for applications in light-induced charge separation and solar energy conversion.

The study of immobilisation of gold nanoparticles on two types of mesoporous materials (MCM-41 and SBA-15) that have different pore diameters and on the influences of pore diameter on the ligand dynamics on the nanoparticles were also investigated using ESR spin label technique.

Even though this study has mainly a fundamental character, the information that could be drawn out from the synthesis processes proposed and the morphological and structural investigation have direct application in catalytical processes, where these nanostructures are commonly used and also, on the development of new materials with applications in light-induced charge separation and solar energy conversion.